

УДК 538.955

Первопринципное моделирование межфазной границы гидроксиапатит / Ti-40 ат. % NbА.И. Апанасевич, В.И. Дурягин

Научный руководитель: к.ф.-м.н., И.Ю. Грубова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aia22@tpu.ru**First-principles modeling of the interface between the hydroxyapatite and Ti-40 at. % Nb**A.I. Apanasevich, V.I. Duryagin

Scientific Supervisor: Dr. I.Yu. Grubova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aia22@tpu.ru

Abstract. *First-principles approach allow us to describe processes that are difficult or impossible to evaluate experimentally. According to the calculated energies, this work identified the optimal geometry of the interface between the surface (111) of Ti-40 at.% Nb (substrate) and amorphous calcium-phosphate (coating).*

Key words: *ab initio, hydroxyapatite coating, titanium implants, work of adhesion, interface.*

Введение

В современной медицине важной задачей является разработка новых композиционных материалов с заранее заданными свойствами. Известно, что сплавы на основе β -титана, легированные ниобием обладают высокой прочностью, низкой плотностью, хорошей коррозионной стойкостью и относительно низким модулем Юнга [1]. Одним из самых перспективных способов придания поверхности металлического имплантата биоактивных свойств является формирование биосовместимого покрытия с заданными структурно-морфологическими и физико-химическими параметрами, динамически реагирующими на внешнее воздействие и механические нагрузки при практическом их применении. В настоящее время всего лишь несколько видов покрытий соответствуют вышеупомянутым требованиям, и только кальций-фосфатная биокерамика, произведенная с применением метода плазменного напыления, получила клиническое одобрение для использования в ортопедических покрытиях [2]. Такие отрасли, как стоматология, ортопедия и травматология на протяжении уже более 30 лет используют керамику на основе гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в качестве покрытия металлических имплантатов, что придает последним остеоиндуктивные свойства, стимулирующие репаративный процесс, что в свою очередь позволяет ускорить реабилитацию пациента и снизить риск развития осложнений. Важной задачей при разработке такого композитного импланта является обеспечение необходимой прочности сцепления между покрытием и металлической основой, с тем чтобы избежать отслоения и, как следствие, предотвратить возможные случаи отторжения. Склерометрия – основной метод оценки адгезии тонких керамических покрытий на основе фосфатов кальция, однако данный метод имеет ряд недостатков, одним из основных которых является нежелательные поверхностные изменения и деформации в материале. Другие методы, такие как вдавливание различных инденторов по методам Виккерса и Роквелла, часто не приводят к скалыванию покрытий, устойчивых к нормальным нагрузкам. Метод отрыва не дает количественных результатов из-за сильной адгезии к подложке. В связи с этим теоретические исследования, позволяющие на атомарном уровне исследовать механизмы влияния различных замещений в структуре покрытия и подложки, на межатомное взаимодействие импланта и покрытия, влияющее на прочность сцепления и стабильность имплантата, являются актуальными задачами современной физики конденсированного состояния и физики

поверхности. Современные технологии при помощи техники и методов решения больших систем уравнений позволяют рассчитать свойства веществ из первых принципов. Такие методы достаточно точно предсказывают, межатомное взаимодействие на исследуемой границе раздела.

Цель данной работы заключается в проведении комплексного первопринципного исследования атомной структуры, фазовой и поверхностной стабильности ГА покрытия и подложки из Ti-40 ат. % Nb (Ti-40Nb) для построения оптимального и механически стабильного ГА/Ti-40Nb интерфейса.

Экспериментальная часть

Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета VASP (GGA, PBE, PAW). В данной работе была использована ОЦК-решетка β -Ti, содержащая 2 атома, пространственная группа $Im\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки $a = 3,2516 \text{ \AA}$. В результате сечения кристаллической решетки ОЦК титана в плоскости были построены атомные ячейки поверхностей (110) и (111), далее проводилась трансляция оптимизированных ячеек для генерации их поверхностей. Оптимизация изучаемых структур проводилась при $E_{cutoff} = 520 \text{ эВ}$, ISMEAR = 1, ISIF = 2 и значениях Gamma k -points: $5 \times 4 \times 1$, EDIFFG = 10^{-3} эВ . Для замещения атомов Ti атомами Nb был использован программный пакет Vaspkit. Всего было сгенерировано три поверхности Ti-40Nb со случайным расположением атомов ниобия в структуре плоскостей чистого титана (111), (110) и (100). Построение и оптимизация поверхности (001) аморфного кальций фосфата (аГА) были ранее подробно описаны в работе [3]. При формировании интерфейса период решётки аГА был изменен в соответствии с периодом решётки Ti-40Nb.

Результаты

Оптимизация поверхностей (определение равновесной геометрии, которая показывает минимальное значение полной энергии структуры) была необходима для построения оптимальных конфигураций изучаемого интерфейса. С этой целью также были рассчитаны значения (Таблица 1) энергии когезии (E_{coh}) по формуле 1 и поверхностные энергии (γ) по формуле 2:

$$\gamma = \frac{E_{slab} - NE_{bulk}}{2A}, \quad (1)$$

где E_{slab} - полная энергия поверхностного слоя; N – число атомов в слое; E_{bulk} – энергия одного атома в элементарной ячейке; A – площадь поверхности;

$$E_{coh} = \frac{E_{tot} - \sum_N E_{iso}}{N}, \quad (2)$$

где E_{tot} – полная энергия структуры; E_{iso} – энергия изолированного атома; N – число атомов в ячейке.

Таблица 1

Рассчитанные значения энергии когезии и поверхностной энергии

Поверхность	E_{coh} , эВ/атом	γ , Дж/м ²
Ti (100)	-5,038	1,644
Ti-40Nb ат. % (100)	-5,736	1,737
Ti (110)	-4,995	1,835
Ti-40Nb ат. % (110)	-5,699	1,877
Ti (111)	-4,994	1,956
Ti-40Nb ат. % (111)	-5,685	2,082
аГА (001)	-5,684	0,841

Анализ рассчитанных значений энергий когезии показал, что при замещении атомов титана ниобием происходит увеличение энергии когезии по модулю для каждой из плоскостей в следующем ряду $(111) < (110) < (100)$. Таким образом, замещение приводит к улучшению фазовой стабильности, так как ниобий является известным стабилизатором бета фазы титана. Стоит отметить, что самой высокой фазовой стабильностью ($E_{coh} = -5,736$ эВ/атом) обладает поверхность с ориентацией (100) . Поверхностная энергия напрямую определяет энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз. При замещении атомов титана ниобием отмечается повышение поверхностной энергии, которое свидетельствует о потенциальной возможности ниобия стимулировать реакции на поверхности материала, включая окислительные и восстановительные процессы, улучшающие коррозионную устойчивость таких сплавов. Кроме того, увеличение поверхностной энергии может способствовать улучшению кинетики данных реакций и обеспечить более эффективный доступ к активным центрам, что имеет значение для эффективности катализаторов и других химических процессов, протекающих на поверхности, например, в процессе напыления ГА покрытия. Плоскость с ориентацией (111) показала наибольшее значение поверхностной энергии ($\gamma = 2,082$ Дж/м²), что объясняется значением планарной упаковки для данной плоскости. Таким образом, далее для построения стабильного интерфейса в работе была выбрана поверхность Ti-40Nb (111) , показавшая наибольшее значение поверхностной энергии, которая позволит обеспечить наилучшую адгезию Ti-40Nb сплава к аГА покрытию. Поиск оптимального расстояния между двумя изучаемыми структурами был определен равным – 2,4 Å. Схематическое изображение изучаемого интерфейса до оптимизации приведено на рис. 1.

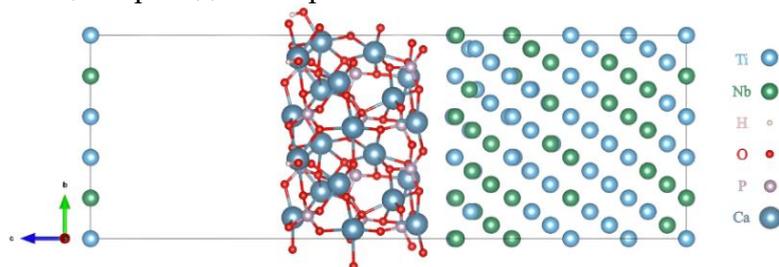


Рис. 1. Интерфейс между плоскостью (111) Ti-40Nb ат.% и аГА (001) с расстоянием между структурами 2,4 Å

Заключение. На основе первопринципных расчетов выполнена оптимизация построенных поверхностей и определены значения поверхностных энергий и энергий когезии. Замещение ниобием привело к улучшению стабильности ОЦК структуры и повышению химической активности Ti-40Nb поверхности. Расчет оптимального расстояния на интерфейсе между изучаемыми структурами с наибольшим значением поверхностных энергий: аГА (001) и Ti-40Nb (111) – показал, что значение расстояния между изучаемыми структурами равное 2,4 Å соответствует более высокой работе адгезии, что свидетельствует о механической стабильности исследуемого интерфейса. Далее в работе будет проведены оптимизация атомных позиций изучаемого интерфейса и анализ его электронных свойств.

Список литературы

1. Vishnu D.S. M. et al. Electrochemical synthesis of porous Ti-Nb alloys for biomedical applications // Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 96. – P. 466–478.
2. Arcos D., Vallet-Regí M. Substituted hydroxyapatite coatings of bone implants // Journal of Materials Chemistry B. – 2020. – Vol. 8, № 9. – P. 1781–1800.
3. Grubova I.Y. et al. Density functional theory study of interface interactions in hydroxyapatite/rutile composites for biomedical applications // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, № 29. – P. 15687–15695.